

v. 6
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

平2-672

⑮ Int. Cl.⁵C 09 D 5/00
5/25
H 01 B 3/30

識別記号

PQS
PQX M

庁内整理番号

7038-4 J
6944-4 J
6969-5 G

⑬ 公開 平成2年(1990)1月5日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 塗料組成物及び絶縁電線

⑰ 特 願 平1-6889

⑱ 出 願 平1(1989)1月13日

優先権主張 ⑲ 昭63(1988)1月14日 ⑳ 日本(JP) ㉑ 特願 昭63-6175

㉒ 昭63(1988)1月19日 ㉓ 日本(JP) ㉔ 特願 昭63-10109

⑲ 発 明 者 足 立 哲 実 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑲ 発 明 者 山 本 昭 之 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑲ 発 明 者 武 内 明 久 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑰ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑱ 代 理 人 弁理士 上代 哲司

明 細 書

1. 発明の名称

塗料組成物及び絶縁電線

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 $M(OR)_n$ (ただし式中 M は金属元素を、R はアルキル基を、n は整数を示す) で示されるアルコキシンドを、一般式 $R'O(CHR''CH_2O)_mH$ (ただし式中 R' はアルキル基又はアリール基を、R'' は水素又はメチル基を、m は1以上の整数を示す) で示されるグリコールエーテル系溶剤を主成分とする溶剤中で加水分解、脱水縮合せしめて得られることを特徴とする塗料組成物。

(2) 金属元素 M が B, Mg, Al, Si, Ti, Zr から選ばれる一種あるいは二種以上のアルコキシンドである特許請求の範囲第(1)項記載の塗料組成物。

(3) 特許請求の範囲第(1)項の塗料組成物を導体上に直接あるいは他の絶縁物を介して塗布、焼付けしたことを特徴とする絶縁電線。

3. 発明の詳細な説明

4. 発明の目的

(a) 産業上の利用分野

本発明は金属表面上などにコーティングするための耐熱塗料組成物及び該耐熱塗料組成物を用いた絶縁電線に関するものである。

(b) 従来の技術

アルコキシンドを加水分解・脱水縮合せしめて得られる化合物を用いて、基板等にコーティングし種々の特性を付与することが提案されている。付与される特性としては化学的耐久性(耐酸性、耐アルカリ性及び耐水性等)の増大、機械的強度の維持、反射率の調整、着色、電気伝導度の付与等がある。また同溶液を用いて金属をコーティングすることも提案されており、金属の耐腐蝕性、耐酸化性の増大、絶縁性の付与などが期待されている。特に耐熱性が必要とされる金属基板へのコーティング材料としての期待が大きい。

一方、電気電子機器に用いられる絶縁電線、特に自動車電装品あるいは化学プラントの特殊な高温雰囲気下で使用されるモーター等の静止コイルあるいは可動コイルにおいては、従来では考えら

れなかった様な高温雰囲気の下でも正常な運転が要求され始めてきた。この様な用途上用いられる絶縁電線としては従来にも増して耐熱性が要求される。

(c) 発明が解決しようとする問題点

実際に金属基板に対し、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合物を塗布し焼付によりコーティング膜を形成しようとする、塗膜に亀裂が入ったり、膜と基板との接着力が低く、膜の一部が基板より剥離するといった問題が発生する。この傾向は一回の操作で形成する膜厚が厚くなるほど著しくなる。そのため厚膜の塗膜を得るためには、塗布・焼付の操作を多数回くり返す必要はあるが、その場合でも均質で透明な膜が得られるのは数回が限度であり5 μ m程度の膜厚しか得られない。

従って、このような金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合物を導体上に塗布、焼付して絶縁皮膜を形成しようとした場合、皮膜にき裂が入ったり、皮膜と導体との接着力が低い場合には皮膜の一部が導体から剥離しやすいといった問題が発生

導体上に直接あるいは他の絶縁物を介して塗布、焼付けて絶縁電線を得ることにより問題点を解決したものである。

一般式 $M(OR)_n$ で示されるアルコキシドを加水分解・脱水縮合せしめるためには、溶剤にアルコキシドと、加水分解に必要な水および反応触媒を加える。次にこの溶液に加水分解・脱水縮合反応を起こさせるため、加熱し、あるいは、室温にて保持する。使用される溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコールがある。

しかしながらこの溶液から得られる塗料組成物を単に導体に塗布、焼付けして絶縁皮膜を得ようとしても、得られる皮膜にはき裂が発生したり、導体との密着性が悪く、導体からの剥離が発生することがあり、ことに厚膜の皮膜を得ることは困難である。

ところが、アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応を、一般式 $R'O(CHR''CH_2O)_mH$ で示されるグリコールエーテル系溶剤を主成分とする溶剤

する場合がある。特に一回の操作で形成する膜厚が厚くなるほど著しくなるため、5 μ m以上の皮膜厚を持った絶縁電線を得ることは困難であった。

また、このようにして得られた絶縁皮膜は焼付の程度によって得られる皮膜の物性が著しく異なるが、可とう性を有するゲル皮膜の得られる焼付範囲がかなり狭いため、製造工程上でのわずかな焼付温度の変化等により得られる皮膜の物性が大きく変化してしまうという問題点を有していた。

(d) 発明の構成

(a) 問題点を解決するための手段

本願発明者は上記の問題点を解決するために検討を行なった。その結果、一般式 $M(OR)_n$ (ただし式中Mは金属元素を、Rはアルキル基を、nは整数を示す)で示されるアルコキシドを一般式 $R'O(CHR''CH_2O)_mH$ (ただし式中R'はアルキル基又はアリール基を、R''は水素又はメチル基を、mは1以上の整数を示す)で示されるグリコールエーテル系溶剤を主成分とする溶剤中で加水分解脱水縮合せしめて塗料組成物を得、さらにこれを

中に行なって得られる塗料を導体上に直接あるいは他の絶縁物を介して塗布、焼付けた場合は、き裂のない厚膜の塗膜が得られ、またこの膜は導体との接着力が良好であり、さらには驚くべきことに得られた膜の可とう性もまた良好である。

本願発明に用いる一般式 $M(OR)_n$ で示されるアルコキシドとしては、アルコール類の水酸基の水素を二価以上の価数を有する金属で置換した化合物であることが必要で、その中でも特に三アルコキシ硼素、二アルコキシマグネシウム、三アルコキシアルミニウム、四アルコキシ珪素、四アルコキシチタンおよび四アルコキシジルコニウムが好ましい。またこれらのアルコキシドの二種あるいはそれ以上のアルコキシドを用いることもできる。

三アルコキシ硼素化合物としては、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレート等がある。

二アルコキシマグネシウム化合物としては、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド、

マグネシウムプロポキシド、マグネシウムブトキシド等がある。

三アルコキシアルミニウム化合物としては、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム等がある。

四アルコキシ珪素化合物としてはテトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テトラプロピルシリケート、テトラブチルシリケート等がある。

四アルコキシチタン化合物としてはテトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等がある。

四アルコキシジルコニウム化合物としてはテトラメチルジルコネート、テトラエチルジルコネート、テトラプロピルジルコネート、テトラブチルジルコネート等がある。

また使用される反応触媒としては無機および有機の酸あるいはアルカリがある。

有機樹脂としては、皮膜を形成しうる有機樹脂であればいかなるものでも用いることができるが、本願発明の塗料と同様に塗布、焼付にて皮膜を形成できる点で焼付タイプの有機塗料を用いることは好ましい。その中でも有機樹脂の機械的特性・熱的特性の点からポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリエステルが最も好ましい。

(c)実施例

以上述べた内容を実施例を用いて説明するが、本実施例は本願発明の説明のためのものであり、本願発明は実施例の内容に限定されるものではない。なお、絶縁電線の評価方法はJIS C 3003に従った。

比較例 1

エチルアルコール275g(6モル)にテトラエチルシリケート208g(1モル)と水54g(3モル)とを溶解し、さらに61%硝酸1.03g(0.01モル)を加えて80℃にて5時間攪拌し反応させた。この溶液を厚さ0.5mmのニッケル

さて、アルコキシドの加水分解・脱水縮合を行なうための溶剤としては一般式 $R'O(CHR''CH_2O)_mH$ (ただし式中、 R' はアルキル基またはアリール基を、 R'' は水素またはメチル基を、 m は1以上の整数を示す)で示されるグリコールエーテル系を用いることができる。また本溶剤に、本願発明の効果をそこなわない範囲で他の溶剤を混合して用いることもまた可能である。

このようにして得られた塗料組成物を導体上に直接あるいは他の絶縁物を介して塗布、焼付けて絶縁電線を得る場合、耐熱性の絶縁電線としては導体の融点及び耐酸化性の点からニッケルメッキを施した銅線が望ましい。

この様にして得られた絶縁電線は、そのままでも用いることもできるが、絶縁電線の耐加工劣化性向上のため、さらに有機樹脂を主成分とする皮膜を形成することもまた好ましい。ここでいう耐加工劣化性とは、絶縁電線を用いてコイル成形や、捲線加工をする際、絶縁電線が受けるダメージに耐えうる性能を言う。

板に塗布し、200℃の恒温槽で1時間乾燥させる操作を3回繰り返して、厚さ3μmの塗膜を得た。この塗膜はクラックが発生し、部分的に基板からの剥離が見られた。

また、この塗料組成物を直径0.6mmφのニッケルメッキ銅線(ニッケルのメッキ厚は10μm)に塗布、焼付を7回くり返した。焼付には炉長3.6mの焼付炉を使用し、線速10m/minで行なった。得られた絶縁電線の皮膜厚は3.5μmであった。この絶縁電線の特性評価結果を表1に示す。

実施例 1

比較例1で用いたエチルアルコールに変えてセロソルブ(エチレングリコールモノエチルエーテル)540g(6モル)を使用した以外は比較例1と同様な操作を行ないニッケル板への焼付塗膜を得た。この塗膜は基板との密着が良好であった。

また比較例1と同様な操作を行ない、ニッケルメッキ銅線に塗布、焼付けた。得られた絶縁電線の特性評価結果を表1に示す。

実施例 2, 3

実施例 1 と同様にして、溶剤としてエチレングリコールモノフェニルエーテル 828 g (6 モル) およびジエチレングリコールモノメチルエーテル 720 g (6 モル) を用いて塗料を作成し、ニッケル板への焼付を行なった。得られた塗膜は基板との密着性が良好であった。

また比較例 1 と同様な操作を行ない、ニッケルメッキ銅線に塗布、焼付けた。得られた絶縁電線の評価結果を表 1 に示す。

比較例 2 及び実施例 4 ~ 6

テトラブチルシリケート 256 g (0.8 モル)、水 57.6 g (3.2 モル)、61% 硝酸 0.83 g (0.008 モル) を、比較例 2 ではイソプロピルアルコール 360 g (6 モル)、実施例 4 ではセロソルブ 540 g (6 モル)、実施例 5 ではエチレングリコールモノフェニルエーテル 828 g (6 モル)、実施例 6 ではジエチレングリコールモノメチルエーテル 720 g (6 モル) 中でそれぞれ 80℃ にて 5 時間攪拌し、反応させた。

表 1

電線特性	外観	可とう性(巻付法)	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	使用した溶剤	種類	電線構造 (mm)		
									導体径	仕上径	皮膜厚
			0.598	0.597	0.599	0.598	エチルアルコール	セロソルブ	エチレングリコールモノフェニルエーテル	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	
			0.605	0.603	0.605	0.605	276φ (6モル)	540φ (6モル)	828φ (6モル)	720φ (6モル)	
			0.0035	0.003	0.003	0.0085					
			剥離	良好	良好	良好					
			20d OUT	5d OK	5d OK	3d OK					

得られた塗料組成物を比較例 1 と同様にしてニッケル板に塗布、焼付したところ、比較例 2 のものは基板との剥離が生じたが、実施例 4, 5, 6 のものは亀裂が発生せず基板との密着も良好であった。また、それぞれの塗料組成物を比較例 1 と同様な操作を行ない、ニッケルメッキ銅線に塗布、焼付けた。得られた絶縁電線の実験評価結果を表 2 に示す。

表 2

電線特性	外観	可とう性(巻付法)	剥離	20d OUT	比較例 2	実施例 4	実施例 5	実施例 6	種類	使用した溶剤	量	導体径	仕上径	皮膜厚	(mm)	構造	電線
良好	良好	良好	良好	良好	3d OK	3d OK	3d OK	2d OK	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	エチレングリコールモノフェニルエーテル	720g (6モル)	0.599	0.607	0.004	0.599	0.607	0.004

実施例 7 と 8

実施例 6 の絶縁電線の上にポリイミド（デュボン製、商品名バイロミル）を塗布焼付けた。またポリイミドに代えてポリアミドイミド（日立化成製 H1-400）を塗布、焼付けた。得られた絶縁電線の特性評価結果を表 3 に示す。

表 3

実 験 番 号			実 施 例 7	実 施 例 8
下引として用いた絶縁電線			実 施 例 6	実 施 例 6
上 引 材 料			ポリイミド	ポリアミドイミド
電 線 特 性	構 造 (mm)	導 体 径	0.599	0.599
		仕 上 径	0.631	0.633
		下 引 膜 厚	0.004	0.004
		上 引 膜 厚	0.012	0.013
	外 観		良 好	良 好
	可とう性（巻付法）		1 d OK	1 d OK

(イ) 発明の効果

以上説明した様にアルコキシドをグリコールエーテル系溶剤中で加水分解、脱水縮合して得られ

る塗料組成物からは通常の下級アルコール中で得られる化合物に比し、金属基板との密着性が良好な塗膜が得られ、また導体に塗布、焼付した場合も導体との密着性が良好な、かつ可とう性の良好な絶縁電線が得られ、工業的に極めて有用である。

代理人 弁理士 上 代 哲 司



COATING COMPOSITION AND INSULATED WIRE

Title:
Patent Number: JP2000672
Publication date: 90-01-05
Inventor(s): ADACHI SATOMI; others: 02
Applicant(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
Application Number: JP890006889 890113
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D5/00; C09D5/25; H01B3/30
Requested Patent: JP2000672
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a coating composition of improved heat resistance by hydrolyzing a specified alkoxide in a solvent based on a glycol ether solvent and condensing the hydrolyzate through dehydration.

CONSTITUTION: The subject coating composition is obtained by hydrolyzing an alkoxide (a) of formula I (wherein M is a metallic element and is B, Mg, Al, Si, Ti or Zr; R is an alkyl; and n is an integer), e.g., tetraethyl silicate, in a solvent (b) based on a glycol ether solvent of formula II (wherein R, is an alkyl or an aryl; R' is H or CH₃; and m is 1 or greater), e.g., Cellosolve (ethylene glycol monoethyl ether), in the presence of water (c) and a reaction catalyst (d) which is an inorganic or organic acid or alkali and condensing the hydrolyzate through dehydration. This composition is applied to a conductor directly or through another insulator and baked to obtain an insulated wire.